

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
 昭58—19309

⑤ Int. Cl.³
 C 08 F 10/00
 4/62

識別記号 庁内整理番号
 7445—4 J

④公開 昭和58年(1983)2月4日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

④ポリオレフィンの製造法

②特 願 昭57—117875
 ②出 願 昭57(1982)7月8日
 優先権主張 ②1981年7月9日 ③西ドイツ
 (DE)④P3127133.2
 ②發明者 ウアルテル・カミンスキ
 ドイツ連邦共和国ピンネベルク
 ・ブツシュエーク52
 ②發明者 ハインリッヒ・ヘーンゼン
 ドイツ連邦共和国デリンゲンド
 ルフ・ドルフストラーゼ24

②發明者 リューディゲル・ウォルト
 ドイツ連邦共和国リューネブル
 ク・アム・ガルゲンベルク21
 ②發明者 クラウス・キュールペル
 ドイツ連邦共和国ハムブルク・
 シュツツエンストラーゼ26
 ②出願人 ヘキスト・アクチエンゲゼルシ
 ャフト
 ドイツ連邦共和国フランクフル
 ト・アム・マイン(番地無し)
 ②代理人 弁理士 江崎光好 外1名

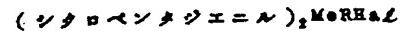
明 説 書

1 発明の名称 ポリオレフィンの製造法

2 特許請求の範囲

1 Rが水素原子であるか又はO₁～O₁₂、アルキル基である式CH₂ORで示されるオレフィンを単独で又は混合物の形で、場合によりO₄～O₁₂-R₁-O-R₂-O-R₃-O-R₄-O-R₅-O-R₆-O-R₇-O-R₈-O-R₉-O-R₁₀-O-R₁₁-O-R₁₂、ジオレフィンとの混合物の形で、溶剤、液状单量体又は気相中で、-50℃と200℃との間の温度で、可溶性のヘロゲン含有遷移金属化合物及びアルミニノオキサンを使用して重合することによつてポリオレフィンを製造する方法にして、次の成分：

(a) 一般式



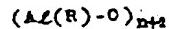
(式中Rはシクロベンタジエニル又はO₁～O₆-アルキル基又はハロゲン、特に塩基であり、Moは遷移金属、特にジルコニウムであり、RH₂はハロゲン、特に塩基である)

で示される遷移金属含有化合物。

(b) 線状アルミニノオキサンの一般式



及び環状アルミニノオキサンの一般式



(式中のnは4から20までの数でありRはメチル-又はエチル基、殊にメチル基である)

を有するアルミニノオキサンのアルミニウム含有化合物

から成る触媒系の存在下で重合を行うことを特徴とする方法。

2 ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミニノオキサンから成る触媒の存在下で重合を行う、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 溶剤中で重合する場合、10⁻³ mol/Lから10⁻¹ mol/Lまでのアルミニノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを1:1

- 1から 10^6 ：1までの原子の比で使用する、特許請求の範囲才1項又は才2項記載の方法。
4. エチレンの重合を、 10^{-6} ~ $20L/L$ から 10^{-6} ~ $20L/L$ までの遷移金属濃度で行う、特許請求の範囲才1項から才5項までのいずれかに記載の方法。
5. 不溶性エチレンを使用して触媒濃度を高めずに重合を行う、特許請求の範囲才1項から才4項までのいずれかに記載の方法。
6. 重合温度が20℃と120℃との間にある、特許請求の範囲才1項から才5項までのいずれかに記載の方法。
7. エチレンをプロピレンと共に重合する、特許請求の範囲才1項から才6項までのいずれかに記載の方法。
8. エチレンを他のα-オレフィン、特にブテン及びヘキセンと共に重合する、特許請求の範囲才1項から才7項記載までのいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

られるが、ハロゲン不含の遷移金属化合物の製造には費用がかかり、又、低い重合温度では重合活性が小さい。

そのほか、例えばビス(シクロペンタジエニル)チタンジクロリドとそれがアルキル-もしくはアリール-基である式



のオリゴマーのアルミニウム化合物とから成っていることのあり得るオレフィン重合触媒が知られている(米国特許才5242099号明細書)；なお上記アルミニウム化合物は、アルミニウムの炭化水素化合物例えばトリアルキルアルミニウムに水を加えることによつて製造される。

最後に、チタン、ジルコニウム又はバナジウムのシクロペンタジエニル化合物とアルミニウムアルキレン又は-アルキルハロゲニドとから成る触媒も知られている(ドイツ特許出願公告才1054616号明細書)。

本発明は一般に、新規なテーグラー触媒系を使用してエチレン及び/又は他のオレフィンを重合する方法に関する。特に、ハロゲン含有遷移金属化合物と酸素含有アルミニウムアルキル化合物とから成る可溶性のハロゲン含有テーグラー系を使用して-50℃から200℃までの間の温度でポリエチレン及びエチレンと他のα-オレフィン例えばプロピレン、ブテンそしてヘキセンとの共重合体を製造する方法に関する。

遷移金属化合物と主族金属アルキレンとの組合せ、いわゆるテーグラー触媒は、低圧でもエチレンを重合する能力があるということが1955年から知られている。更に、ビス(シクロペンタジエニル)チタン-もしくはジルコンジアルキル及びアルミノオキサンがら成るハロゲン不含のテーグラー触媒を使用するこの重合方法がドイツ特許出願公報才2608863号及び才2608333号明細書から知られている。

これらの触媒で既に実験的に高い重合活性が得

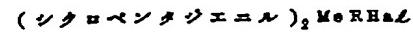
当該技術水準のこれらのすべての触媒系は、重合活性が小さいという欠点をもつ。

本発明では、容易に入手し易い(莫いうる)遷移金属成分から出発するそして40℃と80℃との間の普通の重合温度で、相当するハロゲン不含の系よりも高い重合活性を示すというオニの長所をもつ触媒を使用する方法を提案する。重合活性が非常に高いので、高級α-オレフィンをポリエチレンマトリックスの中へすえ付けることもできる。他の可溶性の系では、このオレフィンを重合するのは困難である。塩化チタン、-アルミニウム及び/又は-マグネシウムが高濃度で使用される他のハロゲン含有システムと比較して、提案する触媒は、下方へ 10^{-6} ~ $20L/L$ までの濃度で使用する遷移金属化合物のハロゲンをほんの少し含むだけである。このために、重合装置の腐食が非常に減少する。そのほか、製造したポリオレフィンは、テーグラー触媒を使用する今まで使用した方法によるポリオレフィンよりもハロゲンが少ない。成分の構

解度と生じる複合触媒の溶解度によつて、配量及び加工工程が非常に簡単になる。

$R = H$ 又は $O_1 \sim O_{20}$ の式 OH_2OR のオレフインを単独で又は、場合により $O_1 \sim O_{20}$ のジオレフインとの混合物で重合することは、提案する方法では、次の成分から成る触媒を使用して行う：

1. 一般式



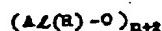
(式中 R はシクロベンタジエニル又は $O_1 \sim O_{20}$ - アルキル基又はヘロゲン、特に塩素であり、 X は遷移金属例えばチタン、特にジルコニウムであり、 Hal はヘロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属を含む化合物。

2. 粒状アルミノオキサンの一般式



及び液状アルミノオキサンの一般式



(式中 n は 4 から 20 までの整数であり、 R はメチル-又はエチル基、特にメチル基

である)

を有するアルミニノオキサン型の、アルミニウムを含む化合物。

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミニノオキサンから成る触媒系の存在下で重合が行われるように行うのが好ましい。

溶剤中で重合する場合、 $10^{-3} mol/l$ から $10^{-1} mol/l$ までのアルミニノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 10 : 1 から $10^3 : 1$ までの原子の比で使用するのが有利である。重合温度は 20 ℃ と 120 ℃ との間であるのが好ましい。

製造すべきポリエチレンの密度を目指すよう調節するためには、エチレンの重合を、10 重量%までの少量のやや長鎖の α -オレフイン又は混合物(例えばブテン-1、プロパン、ヘキセン-1)の存在下で行うのが合目的的である。このようにして、今までエネルギーを消費

する高圧法で得られたような特性をもつポリエチレンを製造することができる。

更に、提案する触媒系では、プロパン単位が統計的にアタクチック形に組込まれる任意の組成のエチレンとプロパンとから成る共重合体を製造することができる。

驚くべきことにこの触媒系は、溶剤中、液状単量体中又は気相中の重合に適する。生じた重合体の平均分子量は、水素添加によつてそして/または温度を変えることによつて調節することができる。温度を低くすると分子量は大きくなり、温度を高くすると分子量は小さくなる。

更に、他の長所は、触媒成分がたやすく手に入るということである。ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリドは買うことができる。それから一工程の反応で、相当するモノアルキルモノクロリド化合物を製造することもできる。

ヘロゲン不含の触媒系を使用する重合と比較して、提案するヘロゲン含有触媒では、明らか

により高い活性が得られる。ヘロゲン不含の重金属成分ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルから相当するジヘロゲニドに変える場合、活性の増加は、少なくとも約 50 % である。

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジヘロゲニド又はビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムモノアルキルモノヘロゲニドを使用する場合には、類似のチタン化合物を使用する場合よりも、取るに足るほど良い活性が見い出されたということも驚くべきことである。実験に重要な 70 ℃ の重合温度(この温度でビス(シクロベンタジエニル)チタン化合物はもう分解するので使用することができない)で本発明による方法ではジルコニウム化合物によつて、触媒成分としての相当するチタン化合物を使用して 20 ℃ の温度で得られるようを係數 1.0 以上の活性が得られる。しかし同じ重合温度又は比較しうる低い重合温度でも、本発明のジルコニウム触媒の活性は、相当するチタン化合物を

重金属成分として含む触媒の活性よりも高い。この活性の改善は、当該技術水準によつて（ドイツ特許出願公告第1065616号明細書から）触媒系例えば $ZrO_4 / Al(OH)_3$ 又はビス（シクロペンタジエニル）ジルコニアウムクロリド/ $Al(OH)_3$ が、ジルコニアウム化合物を類似のテタン化合物に代えた相当する系よりも大きさの小さい重合活性を示すといつことが知られていたのでなおさら驚異である。

本発明による方法によつて得られる高い活性の為には、重金属成分の選択のほかに特定のアルミノオキサンを助触媒として使用することも重要である。かなり長鎖のオリゴマーのアルミノオキサンを使用するのが有利である。例えばトリメチルアルミニウムに水を加えると——米国特許第242099号明細書に記載されているように——重金属成分と協力して高活性の触媒系を生じないアルミノオキサンが得られる。

特に活性をメチルアミノオキサンは、硫酸銅五水化物の水和水によつてトリメチルアルミニ

ウムをトルエン中で注意深く加水分解することにより製造することができる。溶液を放置すると、かなり長鎖の錐状及び環状の、特に活性をアルミノオキサンが生じる。

正にこのようにして製造した以上の高い重合度のメチルアミノオキサンだけが、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニアウム化合物と協力して、 10^{-4} mol/L 以下の遷移金属濃度でも、高い重合活性を生じる；それは又、類似の重金属化合物例えば相当するテタン化合物と一緒に、活性を飛躍的に増加する。

更に、この触媒系は、成分の安定性のために、必ずしも純粋でないエチレンも重合する能力があるので、具種成分をエチレンから除くための費用のかかる精製工程を省くことができる。

以下、例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

例 1

メチルアミノオキサンの製造

$57.5 \text{ g} (0.15 \text{ mol})$ の $0.080_45 \text{ H}_2\text{O}$ (0.75

mol の H_2O に相当する) を 250 毫のトルエンに懸濁させ、50 毫 (0.52 mol) のトリメチルアルミニウムを加え、20℃で反応させた。24 時間の反応時間の後、約 0.9 mol のメタノンが発生した。次に、溶液を固体の硫酸銅から分離した。トルエンを除くと、14.5 g (理論の 50%) のメチルアルミニノオキサンが得られた。ベンゼンで凝固点降下法によつて測定した分子量は 850、平均のオリゴマー化度は 14.7 であつた。

触媒の製造及び重合

120 ガラスのオートクレーブに、十分に加热し且つアルゴンで洗つた後に、330 毫のトルエンを入れ、+90℃で恒温にした。次に 300 毫 (5.0 mmol のアルミニウム単位) のメチルアミノオキサンを加えた。短時間 (1 分間) 搪拌した後、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ZrO}_2$ のトルエン溶液 0.1 毫 ($3.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) を加え、更に 1 分間、エチレンを 8 bar の圧力になるまで圧入した。透明な反応液は、生じたポリエチレンのためにます

ます粘着性になつたので、投入を 20 分後に、エーテルノールを加えることによつて中止した。エーテルノールを加えると、触媒が直ちに分解したほかに、生じたポリエチレンが析出した。次に、重合体を採取し、数回メタノールで洗い、乾燥せし。収量は 13.6 g になつた。平均分子量は粘度測定によつて 9,100 と測定された。それから $1.7 \cdot 10^6 \text{ g PE/g Zr h bar}$ の活性が達成される。これは、 $1.2 \cdot 10^6 \text{ g PE/g Zr h bar}$ の比較しうるヘロダントン不含の系よりも 30% 程度高い。

例 2

例 1 と同様に行なつたが、変更して $3.4 \cdot 10^{-7}$ 毫の $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{ZrO}_2$ 、295 毫 (4.1 mmol) のアミノオキサンを使用し、20℃で重合した。収量は 0.5 時間後 5.7 g になり、平均分子量は $100,000$ 以上になつた。これは $90,000 \text{ g PE/g Ti h bar}$ の活性に相当する。

例 3

例 1 と同様に行なつた。変更した点は、3.33 ·

10^{-3} mol の $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{OH}_4)$ 0.2 mL 及び 5.2 mol のアルミノオキサンを使用したことである。70°C で 10 分間の重合時間の後に $0.8 \cdot 10^4$ g_{22°C} h bar の重合活性が得られた。

例 4

例 1 と同様に行なつたが、わずか 100 mL のトルエンにアルミノオキサンを溶解させた。短時間（3 分間）攪拌した後、 $1.66 \cdot 10^{-4}$ mol の $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{ZrO}_4$ のトルエン溶液を加え、更に 3 分間後にプロパンを、オートクレーブの全液体量が 350 mL になるまで圧入した。次に、プロパンの重合を、攪拌しながら更に 44 時間 20 分で続けた。その際反応液はますます粘着性になつた。次に、過剰のプロパンを吹払い、少量のメタノールを加えて触媒を分解し、残つていた粘ちような相に約 400 mL の石油エーテルを加えた。次に遠心分離した。溶剤を除き、残つたアタクチフクポリプロピレンを乾燥させた。収量は 105 g になつた。平均分子量は粘度測定によつて 5000 と測定された。

少量のメタノールを加えて中止した。例 4 に記載したのと同様に反応の後処理を行なつた。収量は、ガラスのようないきなり透明なアタクチフクポリヘキセン 8.4 g であつた。

例 7

例 1 から例 6 までと同様に、エチレン/ヘキセン-1 共重合体を製造すべく、190 mL のトルエンと 10 mL のヘキセン-1 とを入れ、60°C の実験温度で恒温にした。次に、例 1 により製造した 200 mL (3.4 × 10⁻² mol のアルミニウム単位) のメタルアルミノオキサンを加えた。約 5 分間の短い攪拌時間の後、 $8.0 \cdot 10^{-4}$ mol の $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{ZrO}_4$ のトルエン溶液 0.5 mL をビペクトで加え、次いでエタンを 0.5 bar の圧力になるまで圧入した。25 分間の重合時間の後に、オートクレーブが重合体で一杯になつたので、メタノールを加えて触媒を分離しなければならなかつた。活性は、9.2 g の収量の場合に $4 \cdot 10^4$ g 重合体/g_{22°C} h bar になつた。密度は 0.941 g/cm³ と測定された。

例 5

例 1 と同様に行なつたが、エチレンをブテン-1 と 60°C で共重合するよう変更した。その上更に 5.6 g のブテン-1 を圧力ビュレットで加え、その後間もなくエチレンを 0.5 bar の圧力になるまで圧入した。2 分後に、無色の共重合体が析出した。収量は 6.5 g になつた。共重合体の密度は、純粋のポリエチレンが 0.96 であるのに対してわずか 0.947 g/cm³ であつた。

例 6

例 1 から例 5 までに記載した前に取扱つたガラスのオートクレーブに 50 mL のトルエンを入れ、+20°C の実験温度で恒温にした。次に、例 1 により製造した 130 mL (2.2 × 10⁻² mol のアルミニウム単位) のメタルアルミノオキサンを加えた。短時間（3 分間）攪拌した後、 $6.66 \cdot 10^{-4}$ mol の $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{ZrO}_4$ のトルエン溶液を加え、次に、50 mL のヘキセン-1 をビペクトで加えた。攪拌時間が 150 時間になつてから重合を、

例 8 (比較例)

例 1 の場合と同様に準備を行なつた。250 mL の 25°C に保つたトルエンへ $0.5 \cdot 10^{-3}$ mol のトリメチルアルミニウムを加え、25 分間で $0.4 \cdot 10^{-3}$ mol の水を攪拌しながら滴下した。更に 5 分間反応時間が経過した後、この溶液に $0.5 \cdot 10^{-2}$ mol の $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{TiO}_4$ を加え、エチレンを 0.5 bar まで圧入し、1 時間重合した。次に重合体を評取し、数回メタノールで洗いそして乾燥させた。アルミノオキサンの平均オリゴマー化度は 3 ないし 5 になつた。収量は 4.9 g になつた。これは 28000 g ポリエチレン/g Ti h bar の活性に相当する。

例 9 (比較例)

例 8 におけると同様に行なつたが、二塩化物の代りに $(\text{O}_2\text{H}_5)_2\text{TiO}_4$ (CH_3) を使用した。収量は、1 時間の反応時間の後に 2.6 g になつた。これは 15000 g ポリエチレン/g Ti h bar の活性に相当する。

例 10 (比較例)

例8と同様に行なつた。トルエンの量を530
mlに変え、反応温度を70℃に変え、遷移金属
化合物として0.33 mol%の $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ を使
用した。触媒の活性は59.6×1000 g ポリエチ
レン/g Zr h bar K になつた。

代理人 江崎光好

代理人 江崎光史



平成 1.10.13 発行

手 続 捕 正 書

平成 1 年 6 月 15 日

特許庁長官 吉田文毅殿

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 117875 号 (特開昭
58-19309 号, 昭和 58 年 2 月 4 日
発行 公開特許公報 58-194 号掲載) につ
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

| Int. C.I. | 識別記号 | 庁内整理番号 |
|--------------------|------|---------|
| C08F 10/00 4/62 | | 8319-41 |

1. 事件の表示

昭和 57 年特許願第 117875 号

2. 発明の名称

ポリオレフインの製造法

3. 補正をする者

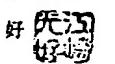
事件との関係 特許出願人

名称 ヘキスト・アクチエングゼルシャフト

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門 2 丁目 8 番 1 号 (虎の門逆気ビル)

[電話 03(502) 1476 (代表)]

氏名 弁理士 (4013) 江崎光好 

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の補

明細書の発明の詳細な説明の補

特許庁
1. 6. 15
出願第二部

6. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。
- 2) 明細書第 4 頁第 10 行の「アルキレン」を「アルキル」と補正する。
- 3) 同第 4 頁第 13 ~ 15 行の「ビス(シクロベンタ・ジアルキル」を「ビス(シクロベンタジエニル)チタンジアルキルもしくはビス(シクロベンタジエニル)ジルコンジアルキル」と補正する。
- 4) 同第 5 頁下から第 3 行の「アルキレン」を「アルキル」と補正する。
- 5) 同第 6 頁第 4 行の「出発する」を「出発し」と補正する。
- 6) 同第 7 頁第 14 行の「化合物。」を「化合物及び」と補正する。
- 7) 同第 8 頁下から第 2 行の「合目的的」を「有利」と補正する。
- 8) 同第 10 頁第 10 行の「取るに足るほど良い」を「著しくすぐれた」と補正する。
- 9) 同第 12 頁下から第 6 行の「属する」を

「省く」と補正する。

- 10) 同第 14 頁第 9 行の「達成」を「計算」と補正する。
- 11) 同第 16 頁第 3 ~ 4 行の「その上更に」を「この目的で付加的に」と補正する。
- 12) 同第 16 頁第 12 行の「前に取扱つた」を「前処理した」と補正する。
- 13) 同第 17 頁第 10 行の「200 ml」を「200 ml」と補正する。
- 14) 同第 17 頁第 14 行の「エタン」を「エチレン」と補正する。

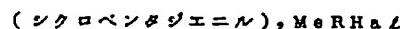
平成 1.10.13 発行

(別紙)

2 特許請求の範囲

1. R が水素原子であるか又は C₁～C₁₀ - アルキル基である式 CH₂CHR で示されるオレフィンを単独で又は混合物の形で、場合により C₁～C₁₂- α, ω-ジオレフィンとの混合物の形で、溶剤、液状单量体又は気相中で、-50℃と200℃との間の温度で、可溶性のハロゲン含有遷移金属化合物及びアルミニノオキサンを使用して重合することによってポリオレフィンを製造する方法において、次の成分：

(a) 一般式



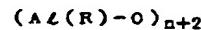
(式中、R はシクロペンタジエニル又は C₁～C₆ - アルキル基又はハロゲン、特に塩素であり、Me は遷移金属、特にジルコニウムであり、HaL はハロゲン、特に塩素である)

で示される遷移金属含有化合物及び

(b) 線状アルミニノオキサンの一般式



及び線状アルミニノオキサンの一般式



(式中、n は 4 から 20 までの数であり R はメチル- 又はエチル基、特にメチル基である)

を有するアルミニノオキサン型のアルミニウム含有化合物

から成る触媒系の存在下で重合を行うことを特徴とする方法。

2. ピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドもしくはピス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノメチルモノクロリド及びメチルアルミニノオキサンから成る触媒の存在下で重合を行う、特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 溶剤中で重合する場合、1.0⁻⁶ mol/L から 1.0⁻¹ mol/L までのアルミニノオキサン濃度を使用し且つ遷移金属とアルミニウムとを 1.0 : 1 から 1.0³ : 1 までの原子の比で使用す

る、特許請求の範囲第1項又は第2項記載の方法。

4. エチレンの重合を、1.0⁻⁶ mol/L から 1.0⁻¹ mol/L までの遷移金属濃度で行う、特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の方法。
5. 不純なエチレンを使用して触媒濃度を高めずに重合を行う、特許請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の方法。
6. 重合温度が 20℃ と 120℃ との間にある、特許請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の方法。
7. エチレンをプロピレンと共に重合する、特許請求の範囲第1項から第6項までのいずれかに記載の方法。
8. エチレンを他の α-オレフィン、特にブテン及びヘキセンと共に重合する、特許請求の範囲第1項から第7項までのいずれかに記載の方法。